

**ALKALINE EARTH ALUMINATE PHOSPHOR, PHOSPHOR PASTE COMPOSITION,
AND VACUUM ULTRAVIOLET-EXCITED LUMINESCENT ELEMENT**

Patent number: JP2004067739
Publication date: 2004-03-04
Inventor: OTO AKIHIRO; MATSUDA KOHEI; HISAMUNE
TAKAYUKI
Applicant: KASEI OPTONIX
Classification:
- International: C09K11/64; C09K11/00; C09K11/02; C09K11/74;
C09K11/80; H01J61/44
- european:
Application number: JP20020225464 20020802
Priority number(s): JP20020225464 20020802

Report a data error here

Abstract of JP2004067739

<P>PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkaline earth aluminate phosphor which has a high luminescence efficiency, is free of luminance degradation due to VUV (vacuum ultraviolet vibration), and emits blue light with a good color purity; and to obtain a phosphor paste composition and to provide a VUV-excited luminescent element, both using the phosphor. <P>SOLUTION: The alkaline earth aluminate phosphor is represented by the general formula: $a(M_{II}^{x-y-z-k}Eu_xM_{I'}^{2y}O_{12-z-k}M_{III'}^{z-k})$ (wherein M_{II} is at least one of Ba, Sr and Ca; $M_{I'}$ is Li and/or Ti; $M_{III'}$ is at least either B or La; $M_{III'}$ is at least one of Sc, Y, Gd, In, Ga, Ce, Tm, Yb and Bi; $0.9 \leq a \leq 1.8$; $0 < x < 1$; $0 \leq y < 1$; $0 \leq z \leq 2$; and $0 \leq k \leq 2$, provided that $x+2y < 1$ and $0 < y+z$). Both the phosphor paste composition and the VUV-excited luminescent element are prepared by using the above phosphor. <P>COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-67739

(P2004-67739A)

(43) 公開日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C09K 11/64

C09K 11/64

CPM

4H001

C09K 11/00

C09K 11/00

A

5C043

C09K 11/02

C09K 11/02

Z

C09K 11/74

C09K 11/74

CQF

C09K 11/80

C09K 11/80

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-225464 (P2002-225464)

(22) 出願日

平成14年8月2日 (2002.8.2)

(71) 出願人 390019976

化成オプトニクス株式会社

神奈川県小田原市成田1060番地

(74) 代理人 100072844

弁理士 萩原 亮一

(74) 代理人 100110490

弁理士 加藤 公清

(72) 発明者 大戸 章裕

神奈川県小田原市成田1060番地 化成

オプトニクス株式会社内

(72) 発明者 松田 康平

神奈川県小田原市成田1060番地 化成

オプトニクス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体、蛍光体ペースト組成物及び真空紫外線励起発光素子

(57) 【要約】

【課題】 発光効率が高く、VUVによる輝度劣化が少なく、色純度の良好な青色発光を呈するアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体、この蛍光体を用いた蛍光体ペースト組成物並びにVUV励起発光素子を提供すること。

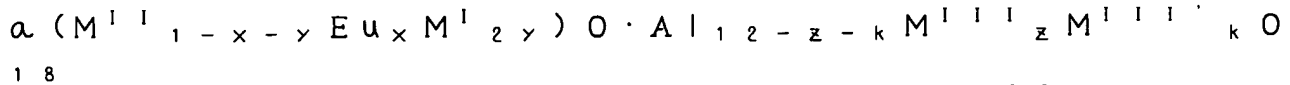
【解決手段】 一般式 $a(M^{I1}_{1-x-y}Eu_xM^{I2}_y)_2O \cdot Al_{1.2-z-k}M^{I1}_{1-z}M^{I1}_{1-k}O_{1.8}$ で表されるアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体 (式中、 M^{I1} は Ba、Sr、Ca の中の少なくとも1種、 M^{I2} は Li 及び/又は Tl、 M^{I1} は B 及び La の中の少なくとも1種、 M^{I1} は Sc、Y、Gd、In、Ga、Ce、Tm、Yb、Bi の中の少なくとも1種を表し、また、 a 、 x 、 y 、 z 及び k はそれぞれ $0.9 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z \leq 2$ 、 $0 \leq k \leq 2$ 、 $x + 2y < 1$ 及び $0 < y + z$ なる条件を満たす数を表す) とこの蛍光体を用いた蛍光体ペースト組成物並びに VUV 励起発光素子。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式



で表されるアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体。(但し、前記式中、 M^{1+} はBa、SrおよびCaの中の少なくとも1種のアルカリ土類金属元素を表し、 M^{2+} はLi及びTiの中の少なくとも1種であり、 M^{1+}_{1-z} はB及びLaの中の少なくとも1種であり、 M^{1+}_{1-k} はSc、Y、Gd、In、Ga、Ce、Tm、Yb及びBiの中の少なくとも1種である。また、a、x、y、z及びkはそれぞれ $0.9 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z \leq 2$ 、 $0 \leq k \leq 2$ 、 $x + 2y < 1$ 及び $0 < y + z$ なる条件を満たす数を表す)

10

【請求項2】

前記蛍光体のCuK α 1特性X線による粉末回折X線スペクトルにおいて、該スペクトルの回折角(2 θ)が28°~31°の角度領域にわたって幅広い帯状のピークを有することを特徴とする請求項1記載のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体。

【請求項3】

前記蛍光体が波長200nm以下の真空紫外線励起下で発光する真空紫外線励起用蛍光体であることを特徴とする請求項1または2記載のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体。

【請求項4】

バインダーを溶解した溶媒中に蛍光体を分散含有させてなる蛍光体ペースト組成物において、該蛍光体が請求項1~3のいずれか1項に記載のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体であることを特徴とする蛍光体ペースト組成物。

20

【請求項5】

前記蛍光体の含有率が5~70重量%であることを特徴とする請求項4記載の蛍光体ペースト組成物。

【請求項6】

内部に蛍光膜が形成された真空外囲器内に封入されている希ガスの放電によって放射される真空紫外線により該蛍光膜を励起して発光させる真空紫外線励起発光素子において、該蛍光膜に請求項1から3のいずれかに記載の真空紫外線励起アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体を用いることを特徴とする真空紫外線励起発光素子。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特に波長が200nm以下の真空紫外線(VUV)による励起下で輝度劣化の少ない高輝度の青色発光を呈するアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体、この蛍光体を使用した蛍光体ペースト組成物並びに輝度劣化が少なく高効率に発光を持続させ得る真空紫外線(VUV)励起発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

例えば、スクリーンの読取り用光源に使われる希ガスランプやプラズマディスプレイパネル(PDP)等に代表されるように、VUVによる励起下で発光する蛍光体を使用した蛍光膜をガラスなどからなる外囲器内に形成すると共に、その中にAr、Xe、He、Ne等の希ガスを単体もしくは混合して封入しておき、封入された希ガスを放電させることによって放射されるVUVによって外囲器内の蛍光膜を励起して発光させる構造・機能を持ったVUV励起発光素子の開発が近年盛んに行われ、実用化されている。

40

【0003】

従来、このVUV励起発光素子の蛍光膜として使用される蛍光体としては(Y、Gd)BO₃ : Eu等の赤色蛍光体、LaPO₄ : Ce、Tb、Zn₂SiO₄ : Mn、BaAl_{1/2}O_{1/2} : Mn、(Ba、Sr、Mg)O : aAl_{1/2}O₃ : Mn、YBO₃ : Tb等の

50

緑色発光蛍光体、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 Mn 等の青色発光蛍光体などが単一もしくは混合して使用されている。

VUV励起発光素子の蛍光膜として用いられる蛍光体の特性としては、VUVによる励起下でより高輝度に発光すること、VUV励起発光素子の蛍光膜形成工程で蛍光体塗膜が500℃前後のベーキング処理を受ける際に蛍光膜としての発光輝度が低下しない（ベーキングによる輝度劣化が少ない）こと、VUV励起発光素子を長時間動作させ、継続的にVUVに晒されても蛍光体が輝度低下（VUVによる輝度劣化）が少ないこと、発光色の色純度が良いこと等が要求される

が、現在実用化されている蛍光体もこれらの特性を全て満足するわけではない。

一方、市場ではVUV励起発光素子の諸特性のより一層の改善要求が常にあり、VUV励起用蛍光体についても上記特性の良好な新しい蛍光体の開発が期待されている。

10

【0004】

ところで、VUV励起用蛍光体の中で、アルミン酸塩蛍光体は代表的な青色乃至青緑色発光のVUV励起用蛍光体であり、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 Mn 等、母体結晶としてMgを必須として含むアルカリ土類金属のアルミン酸塩に2価のEu又はEuとMnとを付活剤とし

た、通称BAM蛍光体と呼ばれる蛍光体が発光輝度等の発光特性に優れたVUV励起用青色ないし青緑色発光蛍光体として実用化されている。

しかしながら、このBAM蛍光体は、特にベーキングによる輝度劣化並びにVUVによる輝度劣化が大きい欠点をもった蛍光体であり、これに代わるベーキングによる輝度劣化やVUVによる輝度劣化の少ない青色発光ないし青緑色のVUV励起用蛍光体の開発が望まれている。

20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、青色発光の新規なVUV励起用蛍光体の開発を意図してなされたものであり、発光効率が高く、特にVUV励起用蛍光体としてVUVによる輝度劣化が少なく、色純度の良好な青色発光を呈するアルカリ土類アルミン酸塩蛍光

体、この蛍光体を用いた蛍光体ペースト組成物並びにVUV励起発光素子を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は上記の目的を達成するため、Euを付活剤とした種々の組成のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体について詳細に検討し、先に、一般式 $\alpha(\text{M}^{1+})_{1-x}\text{Eu}_x\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ で表される蛍光体がVUV励起用蛍光体としてVUVによる輝度劣化が少ないことを見出した（特願2001-245132号参照）。

更に本発明者等は一般式 $\alpha(\text{M}^{1+})_{1-x}\text{Eu}_x\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ で表される蛍光体にGa、Ce、Tm、Yb、Biの中少なくとも1種の金属元素を含有させるとこの蛍光体の発光色の青色としての色純度がより改良されることを見出した（特願2002-143524号参照）。

発明者等は更にまた、この一般式 $\alpha(\text{M}^{1+})_{1-x}\text{Eu}_x\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ で表される蛍光体にSc、Y、Gd、Inから選ばれる少なくとも1種を含有させるとこの蛍光体のVUVによる輝度劣化が少なくなることを見出した（特願2002-143525号参照）。

30

40

【0007】

本発明者等は、上記一般式 $\alpha(\text{M}^{1+})_{1-x}\text{Eu}_x\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ で表される蛍光体について、前記のような特徴▲1▼輝度劣化が少ない▲2▼色純度が良いを保持し、更に改善要望の強い輝度向上について、鋭意検討を加えた結果、この蛍光体に少なくとも▲1▼リチウム(Li)及びタリウム(Tl)の群の金属元素及び／又は▲2▼素(B)及びランタン(La)の群の金属元素を特定量含有させることによ

り、VUV励起による発光効率が高くなり上記目的が達成されることを見出し本発明に至

50

った。

即ち、本発明は以下の構成からなる。

(1) 一般式 $a(M^{I1}_1 - x - yEu_xM^{I2}_y)O \cdot Al_{12-z-k}M^{I1}_zM^{I1'}_kO_{18}$ で表されるアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体。(但し前記式中、 M^{I1} はBa、SrおよびCaの中の少なくとも1種のアルカリ土類金属元素を表し、 $M^{I1'}$ はLi及びTiの中の少なくとも1種であり、 M^{I2} はB及びLaの中の少なくとも1種であり、 $M^{I1''}$ はSc、Y、Gd、In、Ga、Ce、Tm、Yb及びBiの中の少なくとも1種である。また、 a 、 x 、 y 、 z 及び k はそれぞれ $0.9 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z \leq 2$ 、 $0 \leq k \leq 2$ 、 $x + 2y < 1$ 及び $0 < y + z$ なる条件を満たす数を表す)。

10

【0008】

(2) 前記蛍光体のCuK α 1特性X線による粉末回折X線スペクトルにおいて、該スペクトルの回折角(2 θ)が28°～31°の角度領域にわたって幅広い帯状のピークを有することを特徴とする前記(1)記載のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体。

(3) 前記蛍光体が波長200nm以下の真空紫外線励起下で発光する真空紫外線励起用蛍光体であることを特徴とする前記(1)または(2)記載のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体。

【0009】

(4) バインダーを溶解した溶媒中に蛍光体を分散含有させてなる蛍光体ペースト組成物において、該蛍光体が前記(1)～(3)のいずれかに記載のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体であることを特徴とする蛍光体ペースト組成物。

20

(5) 前記蛍光体の含有率が5～70重量%であることを特徴とする前記(4)記載の蛍光体ペースト組成物。

(6) 内部に蛍光膜が形成された真空外囲器内に封入されている希ガスの放電によって放射される真空紫外線により該蛍光膜を励起して発光させる真空紫外線励起発光素子において、該蛍光膜に前記(1)～(3)のいずれかに記載の真空紫外線励起アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体を用いることを特徴とする真空紫外線励起発光素子。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

30

本発明のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体は、母体構成原料である1) Ba、SrおよびCaから成る群より選択される少なくとも1種のアルカリ土類元素 (M^{I1})、2) Al元素、3) Li、Tiから成る群より選択される少なくとも1種の元素 ($M^{I1'}$)、4) BおよびLaから成る群より選択される少なくとも1種の元素 (M^{I2}) 及び5) Sc、Y、Gd、In、Ga、Ce、Tm、Yb、Biから成る群より選択される少なくとも1種の元素 ($M^{I1''}$) と付活剤である6) Eu元素の各酸化物、又はこれら1)～6)の各元素の炭酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物等の化合物を、化学量論的に $a(M^{I1}_1 - x - yEu_xM^{I2}_y)O \cdot Al_{12-z-k}M^{I1}_zM^{I1'}_kO_{18}$ (但し、前記式中、 M^{I1} はBa、SrおよびCaの中の少なくとも1種のアルカリ土類金属元素を表し、 $M^{I1'}$ はLiおよびTiの中の少なくとも1種であり、 M^{I2} はB及びLaの中の少なくとも1種であり、 $M^{I1''}$ はSc、Y、Gd、In、Ga、Ce、Tm、Yb及びBiの中の少なくとも1種である)。

40

【0011】

また、 a 、 x 、 y 、 z 及び k は、それぞれ、 $0.9 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z \leq 2$ 、 $0 \leq k \leq 2$ 、 $x + 2y < 1$ 及び $0 < y + z$ なる条件を満たす数を表す。以下、同様である)となる割合で秤取し、これらの混合物からなる蛍光体原料化合物を十分混合し、アルミナ坩堝等の耐熱容器に充填して焼成し、得られた焼成物に通常の蛍光体製造時に適用される後処理工程と同様に分散、水洗、乾燥、分けの諸処理を施すことによって本発明のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体を製造することができる。

50

なお、本発明において、一般式 $\alpha (M^{I1}{}_{1-x-y}Eu_xM^{I2}{}_y)O \cdot A^{I1}{}_{1-z-k}M^{I1}{}_{1-z}M^{I1}{}_{1-k}O_{1.8}$ で表される蛍光体とは、蛍光体中の M^{I1} 、 M^{I2} 、 A^{I1} 、 $M^{I1}{}_{1-z}$ 、 $M^{I1}{}_{1-k}$ 及び Eu の各金属元素の構成比（グラム原子比）が上記組成式を満足している蛍光体という。

【0012】

上記組成式において、 α 値が、0.9より小さいか1.8より大であれば化学組成的に不純物成分の混在量が多くなり、高輝度で耐VUV性の優れた蛍光体を得られないため好ましくない。従って、VUV励起下で高輝度に発光する蛍光体を得るためには、 α 値が $0.9 \leq \alpha \leq 1.8$ にあることが好ましく、特に $1.1 \leq \alpha \leq 1.5$ の範囲にあることがより好ましい。VUV励起下での発光輝度をより向上させるために添加される M^{I1} 及び $M^{I1}{}_{1-z}$ の添加量 z 並びに x は、それぞれ $0 \leq z < 1$ 、 $0 \leq x \leq 2$ 及び $0 < z + x \leq 3$ の範囲にあることが好ましく、 $0 \leq z \leq 0.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 及び $0 < z + x \leq 1.25$ の範囲にあることが更に好ましい。 z 値が1より大である場合、 x 値が2より大である場合または $z + x$ 値が3より大となると得られる蛍光体の発光輝度が著しく低下するので共に好ましくない。

10

【0013】

また、本発明の蛍光体において、蛍光体のVUV輝度劣化を抑制したり、より色純度の良好な青色に発光する蛍光体とするために、 M^{I1} 金属元素及び/または $M^{I1}{}_{1-z}$ 金属元素と共に $M^{I1}{}_{1-k}$ 金属元素を添加しても良いが、その場合の $M^{I1}{}_{1-k}$ の添加量 (k 値) は2以下とする必要があり、特に $0 \leq k \leq 1$ の範囲にある時、得られる蛍光体のVUVによる輝度劣化の抑制効果や色純度の良好な発光を呈する蛍光体を得られる。そして、 k 値が2より大になると得られる蛍光体の発光輝度が著しく低下するので好ましくない。付活剤である、 Eu の含有量 (x 値) は、蛍光体の発光輝度の点で $0 < x < 1$ の範囲とするのが好ましく、 $0.03 \leq x \leq 0.5$ の範囲とするのが特に好ましい。

20

【0014】

また、VUV励起したときの発光輝度（刺激和）の観点から、本発明のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体は、蛍光体の母体結晶の一部を構成する M^{I1} 元素が Ba であるか、もしくは50モル%以下、より好ましくは20モル%以下の Ba を Sr および Ca の中の少なくとも1つで置換したアルカリ土類金属元素であることが好ましい。

なお、焼成に供される蛍光体原料化合物中には、 BAM 蛍光体など従来のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体製造の場合と同様に、反応促進のために AlF_3 、 BaF_2 、 $(NH_4)HF_2$ などのフッ化物をフラックスとして蛍光体原料化合物の混合物中に添加していても良い。

30

【0015】

蛍光体原料化合物は、1300～1800℃の温度で還元性雰囲気中で、その充填量に応じて2～40時間かけて1回以上焼成する。

焼成温度を1300℃より低くすると、得られる蛍光体の粉末回折X線スペクトルにおける上記の幅広いピークは次第に認められなくなり、それと共にVUVによる輝度劣化の程度も大きくなる上、VUV励起下での十分な発光輝度が得られず、また、1800℃より高くすると不要なエネルギーを消費することになり工業的に好ましくない。

40

【0016】

また、焼成時の還元性雰囲気を得るためには、蛍光体原料化合物が充填された坩堝中に黒鉛や活性炭を埋め込む方法、黒鉛や活性炭を充填した坩堝内に蛍光体原料化合物を充填した坩堝を埋め込む方法、窒素と水素の混合気体中で焼成する方法等の従来公知の方法が挙げられる。

更に、焼成雰囲気中には水蒸気が含まれていてもよい。

【0017】

本発明のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体は、特願2002-144595号明細書に記載の、一般式 $\alpha (M_{1-x}Eu_x)O \cdot 6Al_2O_3$ ($M: Ba, Sr, Ca$ の少なくとも一種、 $0 < x < 1$ 、 $0.9 \leq \alpha \leq 1.8$) で表わされるアルカリ土類アルミン酸塩

50

光体と同様に、やはりこの蛍光体のCuK α 1特性X線による粉末回折X線スペクトルにおける回折角(2 θ)が28 $^{\circ}$ ~31 $^{\circ}$ の角度領域において幅広いピークが観測され、結晶母体中のM^I元素の含有量(メ値)や

M^{II}元素の含有量(エ値)が上記範囲内にある場合は、これらの元素を含有しない上記一般式 $\alpha(M_1-x, Eu_x)O \cdot 6Al_2O_3$ で表わされるアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体の粉末回折X線スペクトルとほぼ類似のスペクトル分布を有

し、粉末回折X線スペクトルにおける回折角(2 θ)が28 $^{\circ}$ ~31 $^{\circ}$ のピークの強度が大であるほど、その蛍光体のVUVによる輝度劣化の程度が少ないこと

も、特願2002-144595号明細書に記載の、一般式 $\alpha(M_1-x, Eu_x)O \cdot 6Al_2O_3$ で表わされるアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体の場合と同様であることが確認された。

10

【0018】

また、本発明のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体は、1300 $^{\circ}$ C~1800 $^{\circ}$ Cで焼成された場合には、粉末回折X線スペクトルにおいて該スペクトルの回折角(2 θ)が28 $^{\circ}$ ~31 $^{\circ}$ の角度領域にかけて弱い幅広いピークが認められるのに対し、1300 $^{\circ}$ Cよりも低い温度で焼成された場合には粉末回折X線スペクトルにおいて回折角(2 θ)が28 $^{\circ}$ ~31 $^{\circ}$ の角度領域にはこのピークが全く認められないのも、特願2002-144595号明細書に記載の、一般式 $\alpha(M_1-x, Eu_x)O \cdot 6Al_2O_3$ で表わされるアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体の場合と同様であった。

【0019】

なお、本発明の蛍光体の上記粉末回折X線スペクトルにおいて、この回折角(2 θ)が28 $^{\circ}$ ~31 $^{\circ}$ の角度領域にわたって見られる幅広い帯状のピークとは局所的に見られる小さくてシャープなピークではなく、ブロードなピーク(半値幅が0.5 $^{\circ}$ 以上)を言うが、この回折角(2 θ)が28 $^{\circ}$ ~31 $^{\circ}$ の角度領域での幅広いピークの半値幅が0.5 $^{\circ}$ 以上、さらには1 $^{\circ}$ 以上であることがVUV励起下での発光輝度をより高め、VUVによる輝度劣化がより抑制され得る点でより好ましい。

20

【0020】

次に、本発明の蛍光体ペースト組成物について述べる。

本発明の蛍光体ペースト組成物は、蛍光体粉末として上記のようにして得た本発明のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体を用いる以外は従来の蛍光体ペースト組成物において使用されている成分を含有している。

30

本発明の蛍光体ペースト組成物は、本発明のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体を用いる以外は従来の蛍光体ペースト組成物を製造する場合と同様にして製造される。例えば、本発明のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体とバインダー樹脂が溶解された溶媒とをそれぞれ所定量混合した混合物を十分に攪拌・混練して蛍光体を分散させると共に、使用目的に合った粘度に調整することによって得ることが出来る。

【0021】

本発明の蛍光体ペースト組成物の製造に際して、上記アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体と共に用いるバインダー樹脂としては、使用目的に応じてエチルセルロース、ニトロセルロース、ポリエチレンオキサイド、アクリル樹脂などが使用され、また、蛍光体及び結合剤樹脂を分散させるためと粘度調整のために、蛍光体及びバインダー樹脂と共に使用される溶媒としては水、酢酸アチル、アチルカルビトール、アチルカルビトールアセテート、テルビオネール等が挙げられる。アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体の配合量は、溶媒を除く蛍光体とバインダー樹脂との全重量に対して5~70重量%とし、この蛍光体とバインダー樹脂を溶解した溶媒を混和し、これを攪拌・混練して最後に溶媒を添加し粘度調整するのが塗膜厚のコントロールや塗布の作業性等の点で好ましい。

40

【0022】

次に、本発明のVUV励起発光素子について詳述する。

本発明のVUV励起発光素子の1つである希ガスランプを製造する場合は、例えば、所望の内径を有する透明なガラス細管の一端から、管内壁面上を流動可能な程度にまで粘度を

50

調節された本発明の蛍光体ペースト組成物を流し塗りし、これを乾燥させ、更にベーキング処理をして有機物成分を焼成揮散させるか、もしくは蛍光体ペースト組成物を塗布乾燥したガラス板等をガラス細管内部に入れた後、そのガラス管の内部を排気してから管内に少量の希ガスを封入し、ガラス細管の両端もしくはガラス管壁を挟む内外両面もしくはガラス管の外部の対向した両面に電極を取り付け、そのガラス管の両端を封じる。このようにして本発明のVUV励起発光素子の1つである希ガスランプとする。

【0023】

また、本発明のVUV励起発光素子の他の1例であるPDPを製造する場合は、例えば、ガラス板等の背面板に内部電極を形成し、ストライプ状もしくはマトリックス状の隔壁を設けて複数のセルを構成し、赤、緑、青の各色毎にセルを構成する各隔壁の底部並びに内壁にスクリーン印刷法等の方法により赤、緑、青の蛍光体ペースト組成物を塗布する。青色蛍光体ペーストとして本発明の蛍光体ペースト組成物を用いる。これを乾燥しベーキングして各セル内に蛍光膜を形成すると共に背面板と一定間隔を隔てて内部電極が形成されたガラス板等からなる前面板を対向配置し前面板と背面板との周囲を封じて、内部を排気してから希ガスを封入して本発明のVUV励起発光素子の1つであるPDPとする。

その他、本発明のVUV励起発光素子は、上記の希ガスランプやPDPの外、その種類、形態等の如何に関係なく、それぞれのVUV励起発光素子における外囲器内の発光面となる支持体の表面に本発明の蛍光体ペースト組成物を公知の方法で塗布し、これを乾燥させ、ベーキング処理してそれぞれの蛍光膜を形成し、蛍光膜が形成された外囲器内に希ガスを封入して製造される。

このようにして得られた本発明のVUV励起発光素子は動作中の発光輝度の低下の少ない高輝度のVUV励起発光素子を得ることが出来る。

【0024】

【実施例】

次に、本発明の実施例を比較例と共に挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって限定されるものではない。

【実施例1A】

BaCO ₃	: 1.0288	モル
Eu ₂ O ₃	: 0.0643	モル
Al ₂ O ₃	: 6	モル
Li ₂ CO ₃	: 0.2572	モル
AlF ₃	: 0.05	モル

上記各蛍光体原料を十分混合した後、アルミナ坩堝に充填し黒鉛を入れ蓋をして水蒸気を含んだ窒素中で最高温度1600℃で昇降温時間を含め24時間かけて焼成した。次いで、焼成粉を にかけて組成式が $1.286(Ba_{0.8}Eu_{0.1}Li_{0.2})O \cdot Al_{1.2}O_{1.8}$ である実施例1Aのアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体を得た。

【0025】

この蛍光体粉末をセルに詰め、波長146nmのVUVを照射して輝度計によりその発光輝度並びに発光色度点(×値、×値)を測定し、発光輝度を発光色の色度座標の×値で除した値である、刺激和(輝度/×)を求めたところ、これと同一の条件で測定した下記比較例1Aの蛍光体粉末の刺激和(輝度/×)を100とすると、実施例1の蛍光体ペースト組成物からなる蛍光膜の刺激和(輝度/×)は113.0であった。

なお、青色発光蛍光体の輝度はその発光色(色度点の×値)に比例して大きく変わるが、発光色(×値)の異なる蛍光体間の発光効率を相互比較する簡便な方法として輝度を×値で割った値で比較することが一般に行われる。そこで、本発明においても、発光輝度の測定値はそれぞれ上記定義の刺激和(輝度/×)を求めて相互に相対比較した。

【0026】

【実施例1B】

30重量部の上記実施例1Aのアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体、10重量部のアチルカ

10

20

30

40

50

ルビトール、58重量部のブチルカルビトールアセテート及び7重量部のエチルセルロースを十分に混練して実施例1Bの蛍光体ペースト組成物を製造した。

【0027】

【実施例1C】

上記のようにして得られた実施例1Bの蛍光体ペースト組成物を幅2mmのガラス板上に塗布し、120℃で60分乾燥後500℃で30分焼成した。このガラス板を外径4mmのガラス管内に保持し、このガラス管の両端にニッケルの電極を付け、管内を真空に排気した後、Ne98%-Xe2%のガスを50Torr封入して、実施例1CのVUV励起発光素子（希ガスランプ）を作製した。

表1に実施例1Aの蛍光体を製造した際に用いた蛍光体原料の配合比、実施例1Aの蛍光体粉末の刺激和（輝度/ノ）をそれぞれ示す。

【0028】

【表1】

実施例	原料化合物中の各金属元素とその配合比								刺激和 (%)
	金属種	配合量	金属種	配合量	金属種	配合量	金属種	配合量	
比較例									
実施例 1	B a	1.0288	E u	0.1286	A l	12	L i(M ^I)	0.2572	113.0
2	B a	1.0288	E u	0.1286	A l	12	T l(M ^I)	0.2572	104.1
3	B a	1.1574	E u	0.1286	A l	11.88	L a(M ^{III})	0.12	104.1
4	B a	1.1574	E u	0.1286	A l	11.88	B (M ^{III})	0.12	104.1
比較例 1	B a	1.1574	E u	0.1286	A l	12	—	0	100

10

20

30

40

【0029】

【実施例 2 A ~ 4 A、比較例 1 A】

表 1 に示した配合比の蛍光体原料を用いた以外は実施例 1 A と同様にして実施例 2 A ~ 4 A 並びに比較例 1 A の蛍光体を得た。

【0030】

50

〔実施例 2 B ～ 4 B、比較例 1 B〕

実施例 1 A の蛍光体に代えて実施例 2 A ～ 4 A 及び比較例 1 A の各蛍光体を用いた以外は実施例 1 B の蛍光体ペースト組成物と同様にして実施例 2 B ～ 5 B 及び比較例 1 B の蛍光体ペースト組成物を製造した。

【0031】

〔実施例 2 C ～ 4 C、比較例 1 C〕

実施例 1 B の蛍光体ペースト組成物に代えて実施例 2 B ～ 4 B 及び比較例 1 B の各蛍光体ペースト組成物を用いて蛍光膜を作成した以外は実施例 1 C の VUV 励起発光素子と同様にして実施例 2 C ～ 4 C 及び比較例 1 C の VUV 励起発光素子を製造した。

【0032】

表 1 から分かるように、 M^{I} 金属元素もしくは $M^{I I I}$ 金属元素を含有する本発明のアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体の VUV 励起における発光の刺激和は、 M^{I} 金属元素もしくは $M^{I I I}$ 金属元素を含有しない比較例の蛍光体のそれに比べ良好であった。

【0033】

【発明の効果】

本発明の Eu 付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体及びこれを用いた蛍光体ペースト組成物は、波長 200 nm 以下の VUV 励起により高効率の青色発光を呈し、VUV による輝度劣化が少ないため、本発明の蛍光体ペースト組成物を用いて製造された VUV 励起発光素子は、長時間動作中における発光効率の変化が少なく高輝度の発光を維持させることが可能となる。

10

20

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 J 61/44

H 0 1 J 61/44

N

(72)発明者 久宗 孝之

神奈川県小田原市成田 1 0 6 0 番地 化成オプトニクス株式会社内

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CA06 XA03 XA05 XA08 XA13 XA20 XA21 XA31

XA38 XA39 XA49 XA56 XA57 XA58 XA64 XA69 XA70 XA81

XA83 YA11 YA63 YA81

5C043 AA01 AA02 CC16 DD28 EB01 EC16